

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-183583

(P2003-183583A)

(43)公開日 平成15年7月3日 (2003.7.3)

(51)Int.Cl.
C 0 9 D 201/00
C 0 8 G 85/00
C 0 9 D 7/12

識別記号

F I
C 0 9 D 201/00
C 0 8 G 85/00
C 0 9 D 7/12

デマコード(参考)
4 J 0 3 1
4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L. (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-379805(P2001-379805)

(22)出願日 平成13年12月13日 (2001.12.13)

(71)出願人 000225854
楠本化成株式会社
東京都千代田区内神田1丁目11番13号
(72)発明者 大内 裕樹
埼玉県草加市弁天四丁目8番37-409号
(72)発明者 難波 稔
埼玉県越谷市蒲生西町17番地22ステーションプラザⅠ 1203号
(72)発明者 小林 俊介
埼玉県春日部市大沼5丁目142番地2
(74)代理人 100060782
弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 非水系塗料用垂れ防止剤

(57)【要約】

【課題】 非水系塗料に対し優れた垂れ防止性を付与する非水系塗料用垂れ防止剤を提供する。

【解決手段】 炭素数18の不飽和脂肪酸を二量体化して得られる二量体酸及び/又はその誘導体を用いて得られるポリアミド、ポリエステル又はポリウレタンであって、その分子の末端にジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基を有するもの、から成る垂れ防止剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数18の不飽和脂肪酸を二量体化して得られる二量体酸及び／又はその誘導体を用いて得られるポリアミド、ポリエステル又はポリウレタンであつて、その分子の末端部分にジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基を有するもの、から成ることを特徴とする非水系塗料用垂れ防止剤。

【請求項2】 ポリアミド、ポリエステル及びポリウレタンの数平均分子量が20,000以下である請求項1の非水系塗料用垂れ防止剤。

【請求項3】 分子末端の30～100%がジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基である請求項1の非水系塗料用垂れ防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水系塗料用の垂れ防止剤に関する。本発明の垂れ防止剤は特にエポキシ塗料やウレタン塗料などの非水系防食塗料の垂れ防止剤として有用である。

【0002】

【従来の技術】 塗料組成物を被塗面に高膜厚に塗装したり、垂直面に塗装する際の垂れを防止するために、塗料組成物に塗装時の高剪断速度領域では流動しやすく、塗着後の低剪断速度領域では流動しにくくするレオロジー・コントロール剤（垂れ防止剤）が使用されている。この垂れ防止剤として、乳化性ポリエチレンワックス、アミドワックス、有機変性クレイ、微粉末シリカ、水素添加ヒマシ油ワックス、ポリエステルアミドなどのポリマー、及び尿素ウレタンアミドなどがある有用であることが開示されているが、これらはいずれも種々の欠点を有している。

【0003】 乳化性ポリエチレンワックスを記述した特許の例として、米国特許第3,123,488号及び米国特許第3,184,323号が挙げられる。乳化性ポリエチレンワックスは、微細なポリエチレン粒子にして沈降防止やレオロジー改良に効果を発揮させているが、有機媒体中に分散させたクリーム状あるいはペースト状の形で用いられるため、塗料製造時の作業性が悪く、効果を得るために適当な温度範囲での分散工程を必要とし、高膜厚を得るために垂れ防止性が不十分である。

【0004】 アミドワックスを記述した特許の例として、特開昭56-112977号公報及び特開平5-271585号公報が挙げられる。アミドワックスは、微粉末あるいは有機媒体中において予め膨潤させたペーストの形で用いられるが、微粉末型は効果を得るために適当な温度を加えた分散工程が必要であり、ペースト型は微粉末型の欠点を改良しているものの、乳化性ポリエチレンワックスと同様に塗料製造時の作業性が悪く、近年問題が大きくなっている揮発性有機溶剤を多く含むとい

う欠点がある。

【0005】 有機変性クレイを記述した特許の例として、米国特許第4,208,218号及び米国特許第4,517,112号が挙げられる。有機的に改質されたクレイは固体粒子状または粉末状であるが、微粉末シリカと同様に粉塵問題など作業性に問題があり、通常、塗料の製造過程の分散工程中に添加しなければならない。また、垂れ防止性を高めるために添加量を多くすると、塗膜の耐水性が低下するという欠点も有している。

【0006】 水素添加ヒマシ油ワックスは古くから用いられている垂れ防止剤であるが、分散時の適正温度範囲が狭く、低温での分散では効果が不十分であり、高温で分散すると溶解し、効果の低下と共に結晶粒子の発生する場合がある。

【0007】 ポリマー型の垂れ防止剤を記述した特許の例として、米国特許第5,034,444号及び米国特許第6,043,300号が挙げられる。ポリマー型の垂れ防止剤は、それ自身が液状であるか、あるいは有機溶剤に容易に溶解するため液状で用いることができる。液状垂れ防止剤の利点は、作業性が良く、塗料の製造工程中に添加することも、あるいは塗料製造後に添加することも可能で、ペースト型垂れ防止剤と比較して揮発性有機溶剤を低減できる点にある。一方、顔料などの吸着対象物がないと垂れ防止効果は得られず、高膜厚を得るには効果が不十分であったり、塗料の貯蔵中に効果が低下するなどの欠点を持っている。

【0008】 尿素ウレタンアミドは特開平5-247387号公報に記載されているが、アミドワックスのペースト型と同様に軟固体であり、作業性に欠点を有している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 各塗料の要求に応じて各種の非水系垂れ防止剤が利用されているが、上述のように何れの垂れ防止剤も欠点を有している。塗料製造業者は、垂れ防止効果は当然のこととして、塗料をより効率的に生産するための方法を垂れ防止剤に対しても求めている。特に塗料製造工程が自動化されてきてその要求が強くなっている。液状垂れ防止剤は作業性の点では優位性を持っているが、効果と塗料の貯蔵安定性で問題が残されている。本発明の目的は、この様な問題点を解決するために、非水系塗料、特にエポキシ塗料やウレタン塗料のような防食塗料で優れた垂れ防止性を発揮し、塗料の貯蔵中においても効果の低下が少なく、作業性の優れた液状垂れ防止剤を提供することにある。

【0010】

【問題を解決するための手段】 本発明者らは、様々な検討を重ねた結果、炭素数18の不飽和脂肪酸を二量体化して得られる二量体酸（以下、ダイマー酸と呼ぶ場合がある）及び／又はその誘導体（以下、ダイマー酸誘導体と呼ぶ場合がある）を用いて得られるポリアミド、ポリ

エステル又はポリウレタンであって、その分子の末端部分にジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基を有するものが、これを塗料に添加した場合に優れた垂れ防止性を示すこと、有機溶剤に容易に溶解するため液状で利用できること、これを塗料に添加した場合に良好な貯蔵安定性を示すこと、を見出した。

【0011】

【発明の実施の形態】斯くして、本発明によれば、炭素数18の不飽和脂肪酸を二量体化して得られる二量体酸及び/又はその誘導体を用いて得られるポリアミド、ポリエステル又はポリウレタンであって、その分子の末端部分にジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基を有するものの、から成ることを特徴とする非水系塗料用垂れ防止剤が提供される。

【0012】本発明で使用されるダイマー酸は、大豆油、トール油、亜麻仁油、綿実油などの植物油から得られる不飽和脂肪酸を重合したもので、二量体酸の他にモノマー酸や三量体酸を少量含んでいるが、不純物が少ない場合には問題はない。ダイマー酸は、コグニスジャパン（株）やハリマ化成（株）から市販されている。

【0013】本発明で使用されるダイマー酸誘導体の例として、ダイマー酸を原料として得られるダイマージアミン、ダイマージオール、ダイマージイソシアネートを挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、例えばダイマー酸及び/又はダイマー酸誘導体を反応させたプレポリマーを用いることも可能である。ダイマージアミン、ダイマージオール及びダイマージイソシアネートはコグニスジャパン（株）から市販されている。

【0014】ポリアミドの製造に使用されるモノマーの組み合わせとして、ダイマー酸とダイマージアミン、ダイマー酸とダイマージアミン以外のジアミン、及びダイマージアミンとダイマー酸以外のジカルボン酸、などが可能である。本発明に用いられるダイマージアミン以外のジアミンの例として、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ヘキサンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、キシリレンジアミンなどが挙げられるが、ジアミンの炭素数は2~16であることが好ましい。また、ダイマー酸以外のジカルボン酸の例として、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられるが、ジカルボン酸の炭素数は3~21であることが好ましい。ジカルボン酸とジアミンの反応は、ジカルボン酸が過剰（モル比）の配合で反応させ、分子の末端にカルボキシル基が残るようにした方が製造上利点がある。

【0015】本発明の非水系塗料用垂れ防止剤を得るために、上述したモノマーの組み合わせから得られるポ

リアミドの末端部分にジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基を導入する必要がある。これらの基を導入する方法の例として、上述の組み合わせで得られるポリアミドジカルボン酸（ジカルボン酸が過剰の配合で製造）に、N, N-ジメチルアミノプロピルアミン、N, N-ジメチルアミノエチルアミンあるいはN, N-ジエチルアミノプロピルアミンを反応させる方法がある。また、ジカルボン酸、ジアミン、及び前記ジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基導入物質を一括で反応させることも可能である。本発明は構造に特徴を有する物質に関するものであるため、ジメチルアミノ基あるいはジエチルアミノ基の導入方法を限定するものではない。

【0016】ポリアミドの分子末端がカルボキシル基になるように酸過剰の配合でジカルボン酸とジアミンを反応させる場合、分子の末端に導入するジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基の割合が、分子末端1個に対し平均で0.3~1個となるようにするのが良い。ジメチルアミノ基、又はジエチルアミノ基の割合が0.3個より少ないと、塗料に添加した直後には十分な垂れ防止効果が得られても、塗料の貯蔵中に効果の低下が大きくなる。

【0017】ポリエステルの製造に使用されるモノマーの組み合わせとして、ダイマー酸とダイマージオール、ダイマー酸とダイマージオール以外のポリオール、及びダイマージオールとダイマー酸以外のジカルボン酸、などが可能である。本発明に用いられるダイマージオール以外のポリオールの例として、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリベンタメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、グリセリンのプロピレンオキシド付加物、トリメチロールプロパンのエチレンオキシド付加物、などが挙げられる。ダイマー酸以外のジカルボン酸については、ポリアミドについて記述した部分に記載されているものを用いることができる。ジカルボン酸とポリオールの反応は、ジカルボン酸が過剰（モル比）の配合で反応させ、分子の末端にカルボキシル基が残るようにした方が製造上利点がある。

【0018】本発明の非水系塗料用垂れ防止剤を得るために、上述したモノマーの組み合わせから得られるポリエステルの末端部分にジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基を導入する必要がある。これらの基を導入する方法は、ジアミンの代わりにポリオールを用いるということを除いて、ポリアミドについて記述した方法を用いることができる。

【0019】ポリエステルの分子末端がカルボキシル基になるように酸過剰の配合でジカルボン酸とポリオール

を反応させる場合、分子の末端に導入するジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基の割合が、分子末端1個に対し平均で0.3～1個となるようにするのが良い。ジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基の割合が0.3個よりも少ないと、塗料に添加した直後には十分な垂れ防止効果が得られても、塗料の貯蔵中に効果の低下が大きくなる。

【0020】ポリウレタンの製造に使用されるモノマーの組み合わせとして、ダイマージイソシアネートとダイマージオール、ダイマージイソシアネートとダイマージオール以外のポリオール、及びダイマージオールとダイマージイソシアネート以外のジイソシアネート、などが可能である。本発明に用いられるダイマージイソシアネート以外のジイソシアネートの例として、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-もしくは2,4,4-トリメチラー1,6-ヘキサンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,2-シクロヘキサンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などが挙げられる。ダイマージオール以外のポリオールについては、ポリエステルについて記述した部分に記載されているものを用いることができる。ジイソシアネートとポリオールの反応は、ジイソシアネートが過剰（モル比）の配合で反応させ、分子の末端にイソシアネート基が残るようにした方が製造上利点がある。

【0021】本発明の非水系塗料用垂れ防止剤を得るために、上述したモノマーの組み合わせから得られるポリウレタンの末端部分にジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基を導入する必要がある。これらの基を導入する方法の例として、上述の組み合わせで得られるポリウレタンポリイソシアネート（ジイソシアネートが過剰の配合で製造）に、N,N-ジメチルアミノエタノール、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、N,N-ジメチルアミノエチルアミンあるいはN,N-ジエチルアミノプロピルアミンを反応させる方法がある。ジメチルアミノ基あるいはジエチルアミノ基の分子末端への導入方法は自由であり、その導入方法によって本特許から除外されるものではない。

【0022】ポリウレタンの場合は、分子の末端部分の全てにジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基を導入することが好ましい。これら以外の基が残っていると垂れ防止効果が低下する。

【0023】本発明で用いるポリアミド、ポリエステル及びポリウレタンの数平均分子量は20,000以下である。数平均分子量が20,000を越えると垂れ防止効果が低下する。

【0024】本発明で用いるポリアミド、ポリエステル及びポリウレタンは、公知の縮重合反応や付加重合反応で製造することができるが、製造方法に制限はない。ま

た、これらの反応には触媒を用いる場合があるが、触媒に関しても何ら制限はない。

【0025】本発明で用いるポリアミド、ポリエステル及びポリウレタンは、常温では固体状か高粘度液状であるため、塗料製造工程でそのまま使用するには問題がある。従って、有機媒体に容易に溶解することを利用して液状の形にすることが好ましい。

【0026】本発明で得られる非水系塗料用垂れ防止剤が適する塗料はハイソリッド型のエポキシ塗料やウレタン塗料で、特に垂れ防止効果、塗料製造時の作業性、塗料の貯蔵安定性に対して強い要望がある場合に有用である。

【0027】本発明による非水系塗料用垂れ防止剤を塗料に添加する時期は、顔料を混練する過程でも良いし、また塗料を製造した後に添加しても良い。添加温度に制限はなく、分散機は塗料の製造で一般に用いられるものが使用できる。

【0028】垂れ防止剤の添加量は塗料の種類や要求性能によって異なるが、通常添加剤の固形分換算で塗料ビヒクルに対し0.3～3重量%が良く、特に0.5～2重量%が好ましい。添加量が0.3重量%より少ないと垂れ防止効果が十分でなく、また3重量%より多い場合でも垂れ防止効果が低下する場合がある。

【0029】

【作用】本発明の非水系垂れ防止剤を用いることにより、エポキシ塗料やウレタン塗料などの防食塗料において、垂れ防止性、塗料製造工程の効率化、塗料の貯蔵安定性などの要求に対応が可能となる。

【0030】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。以下における「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

【0031】製造実施例1

攪拌装置、温度計、検水管及び窒素導入口を備えた1000mlのフラスコに、ダイマー酸340部とダイマージアミン160部（モル比2:1）を計り取り、180℃に加温して6時間反応させた。得られたポリアミド500部にジメチルアミノプロピルアミン52部（モル比1:1.7）を加え、180℃に加温して6時間反応を行った。得られた反応生成物は赤褐色の高粘度液体であった。このものの数平均分子量はGPCで測定した結果、標準ポリスチレン換算で1,700であった（以下の数平均分子量も同様の方法で測定した）。この液状物質にメチルノルマルアミルケトンとノルマルブタノールの混合溶剤（1:1、以下単に混合溶剤と記述する）を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0032】製造実施例2

製造実施例1の第1段目の反応で得られるポリアミド500部に、ジメチルアミノプロピルアミン39部（モル

比1：1.3）を加え、180℃に加温して6時間反応を行った。得られた反応生成物（数平均分子量1,800）に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0033】製造実施例3

製造実施例1の第1段目の反応で得られるポリアミド500部に、ジエチルアミノプロピルアミン77部（モル比1：1.7）を加え、180℃に加温して6時間反応を行った。得られた反応生成物（数平均分子量1,400）に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0034】製造実施例4

製造実施例1の第1段目の反応で得られるポリアミド500部に、ジメチルアミノエチルアミン45部（モル比1：1.7モル）を加え、180℃に加温して6時間反応を行った。得られた反応生成物（数平均分子量1,700）に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0035】製造実施例5

製造実施例1で用いた反応装置と同様な装置に、ダイマーア酸305部とダイマージアミン195部（モル比3：2）を計り取り、180℃に加温して6時間反応を行った。得られたポリアミド500部にジメチルアミノプロピルアミン30部（モル比1：1.7）を加え、180℃に加温して6時間反応させた。得られた反応生成物は赤褐色の高粘度液体であった。このものの数平均分子量は2,600であった。この液状物質に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0036】製造実施例6

製造実施例1で用いた反応装置と同様な装置に、ダイマーア酸455部とヘキサメチレンジアミン45部（モル比2：1）を計り取り、180℃に加温して6時間反応を行った。得られたポリアミド500部にジメチルアミノプロピルアミン37部（モル比1：0.9）を加え、180℃に加温して6時間反応させた。得られた反応生成物は赤褐色の高粘度液体であった。このものの数平均分子量は1,400であった。この液状物質に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0037】製造実施例7

製造実施例6の第1段目の反応で得られるポリアミド500部に、ジメチルアミノプロピルアミン64部（モル比1：1.5）を加え、180℃に加温して6時間反応させた。得られた反応生成物（数平均分子量1,200）に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0038】製造実施例8

製造実施例6第1段目の反応で得られるポリアミド500部に、ジメチルアミノプロピルアミン76部（モル比

1：1.8）を加え、180℃に加温して6時間反応させた。得られた反応生成物（数平均分子量1,100）に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0039】製造実施例9

製造実施例6の第1段目の反応で得られるポリアミド500部に、ジメチルアミノエチルアミン62部（モル比1：1.7）を加え、180℃に加温して6時間反応させた。得られた反応生成物（数平均分子量1,300）に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0040】製造実施例10

製造実施例1で用いた反応装置と同様な装置に、ダイマーア酸340部、ダイマージオール160部（モル比2：1）及びパラトルエンスルホン酸0.3部を計り取り、180℃に加温して6時間反応を行った。得られたポリエステル500部にジメチルアミノプロピルアミン39部（モル比1：1.3）を加え、180℃に加温して6時間反応させた。得られた反応生成物は赤褐色の高粘度液体であった。このものの数平均分子量は1,500であった。この液状物質に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0041】製造実施例11

製造実施例10の第1段目の反応で得られるポリエステル500部に、ジメチルアミノプロピルアミン51部（モル比1：1.7）を加え、180℃に加温して6時間反応させた。得られた反応生成物（数平均分子量1,300）に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0042】製造実施例12

製造実施例10の第1段目の反応で得られるポリエステル500部に、ジメチルアミノエチルアミン44部（モル比1：1.7）を加え、180℃に加温して6時間反応させた。得られた反応生成物（数平均分子量1,500）に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0043】製造実施例13

製造実施例10の第1段目で得られるポリエステル500部に、ジエチルアミノプロピルアミン77部（モル比1：1.7）を加え、180℃に加温して6時間反応させた。得られた反応生成物（数平均分子量1,100）に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0044】製造実施例14

製造実施例1で用いた反応装置と同様な装置に、ダイマーア酸288部、ダイマージオール212部（モル比3：2）及びパラトルエンスルホン酸0.3部を計り取り、180℃に加温して6時間反応を行った。得られたポリエステル500部にジメチルアミノプロピルアミン20部（モル比1：1.7）を加え、180℃に加温して6

時間反応させた。得られた反応生成物は赤褐色の高粘度液体であった。このものの数平均分子量は2,800であった。この液状物質に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0045】製造実施例15

製造実施例1で用いた反応装置と同様な装置に、ダイマー酸454部、1,6-ヘキサンジオール46部（モル比2:1）及びパラトルエンスルホン酸0.3部を計り取り、180℃に加温して6時間反応を行った。得られたポリエステル500部にジメチルアミノプロピルアミン72部（モル比1:1.7）を加え、180℃に加温して6時間反応させた。得られた反応生成物は赤褐色の高粘度液体であった。このものの数平均分子量は900であった。この液状物質に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0046】製造実施例16

製造実施例1で用いた反応装置と同様な装置に、ダイマー酸143部、グリセリンのプロピレンオキシド付加物（数平均分子量3,000）357部（モル比2:1）及びパラトルエンスルホン酸0.6部を計り取り、160℃に加温して10時間反応を行った。得られたポリエステル500部にジメチルアミノプロピルアミン13部（モル比1:1）を加え、180℃に加温して6時間反応させた。得られた反応生成物は赤褐色の高粘度液体であった。このものの数平均分子量は12,000であった。この液状物質に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0047】製造実施例17

製造実施例1で用いた反応装置と同様な装置に、アゼライン酸183部、ダイマージオール317部（モル比2:1）及びパラトルエンスルホン酸0.3部を計り取り、180℃に加温して6時間反応を行った。得られたポリエステル500部にジメチルアミノプロピルアミン60部（モル比1:1.7）を加え、180℃に加温して6時間反応させた。得られた反応生成物は赤褐色の高粘度液体であった。このものの数平均分子量は1,400であった。この液状物質に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0048】製造実施例18

攪拌装置、温度計、滴下ロート、及び窒素導入口を備えた1000mlのフラスコに、ダイマージイソシアネット293部を計り取り、ダイマージオール140部（モル比2:1）を15分間かけて室温で滴下して加えた。滴下終了後80℃に加温して1時間反応させ、反応終了後2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール67部（モル比1:2）を加え、90℃で3時間反応させた。得られた反応生成物は黄褐色の高粘度液体であった。このものの数平均分子量は2,100であった。こ

の液状物質に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0049】製造実施例19

製造実施例18で用いた反応装置と同様な装置に、ダイマージイソシアネット307部を計り取り、ダイマージオール147部（モル比2:1）を15分間かけて室温で滴下して加えた。滴下終了後80℃に加温して1時間反応させ、反応終了後N,N-ジメチルアミノエタノール46部（モル比1:2）を加え、90℃で3時間反応させた。得られた反応生成物は黄褐色の高粘度液体であった。このものの数平均分子量は2,600であった。この液状物質に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0050】製造比較例1

製造実施例1の第1段目の反応で得られるポリアミドに上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0051】製造比較例2

製造実施例6の第1段目の反応で得られるポリアミドに上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0052】製造比較例3

製造実施例10の第1段目の反応で得られるポリエステルに上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して液状垂れ防止剤を得た。

【0053】製造比較例4

製造実施例1の第1段目の反応で得られるポリアミド500部に、ジメチルアミノプロピルアミン15部（モル比1:0.5）を加え、180℃に加温して6時間反応させた。得られた反応生成物は赤褐色の高粘度液体であった。このものの数平均分子量は2,200であった。この液状物質に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して比較のための液状垂れ防止剤を得た。

【0054】製造比較例5

製造実施例1の第1段目の反応で得られるポリアミド500部に、ジブチルアミノプロピルアミン111部（モル比1:2）を加え、180℃に加温して6時間反応させた。得られた反応生成物は赤褐色の高粘度液体であった。このものの数平均分子量は2,000であった。この液状物質に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して比較のための液状垂れ防止剤を得た。

【0055】製造比較例6

製造実施例6の第1段目の反応で得られるポリアミド500部に、ジメチルアミノプロピルアミン21部（モル比1:0.5）を加え、180℃に加温して6時間反応させた。得られた反応生成物は赤褐色の高粘度液体であった。このものの数平均分子量は1,600であった。この液状物質に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%

となるように調整して比較のための液状垂れ防止剤を得た。

【0056】製造比較例7

製造実施例10の第1段目の反応で得られるポリエステル500部に、ジブチルアミノプロピルアミン110部（モル比1:2）を加え、180°Cに加温して6時間反応させた。得られた反応生成物は赤褐色の高粘度液体であった。このものの数平均分子量は1,600であった。この液状物質に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して比較のための液状垂れ防止剤を得た。

【0057】製造比較例8

製造実施例1で用いた反応装置と同様な装置に、アゼライン酸381部、1,6-ヘキサンジオール119部（モル比2:1）及びパラトルエンスルホン酸0.3部を計り取り、180°Cに加温して6時間反応を行った。得られたポリエステル500部にジメチルアミノプロピルアミン190部（モル比1:1.7）を加え、180°Cに加温して6時間反応させた。得られた反応生成物は高粘度液体であった。このものの数平均分子量は500であった。この液状物質に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して比較のための液状垂

れ防止剤を得た。

【0058】製造比較例9

チキサトロールVF-10（レオックス社の液状垂れ防止剤）に上記混合溶剤を加え、不揮発分が50%となるように調整して比較のための液状垂れ防止剤を得た。

【0059】

【塗料試験例】塗料試験例1.（ハイソリッドエポキシ塗料を用いた垂れ防止性試験）

第1表に示した配合の主剤をロール分散して、これに塗料全量に対し添加剤が1.0%となる量を添加し、ディスパーで均一になるように攪拌混合した。次に硬化剤を加え、希釈溶剤を用いてB型粘度計の60回転で2000mPa·sになるように粘度を調整した後、サグテスターを用いて垂れ防止性の試験を行った。TI値（チキントロピックインデックス）はB型粘度計の6回転の粘度と60回転の粘度の比から求めた。塗料の貯蔵安定性は、垂れ防止剤を添加した主剤を50°Cの恒温槽の中に1週間保存し、その後初期試験と同様な手順で垂れ防止性の試験を行って確認した。塗料試験の結果を第2表に示した。

【0060】

【表1】

第1表 ハイソリッドエポキシ塗料配合

	原料名	数量(部)	原料会社名
主剤	二酸化チタン R-820	1.5	石原産業株式会社
	タルク 1号	2.5	竹原化学工業株式会社
	エピコート 828	4.0	ジ・ハ・ソ・ヌ・ヌ・シ・レ・ジ・ン株式会社
	ネシレス EPX-L2	5	ヒ・イ・テ・イ・ア・ジ・ハ・ソ・ヌ株式会社
	ベンジルアルコール	5	
硬化剤	バーサミン I-368	1.0	コグニス ジ・ハ・ソ・ヌ株式会社
添加剤		1	
希釈溶剤	ベンジルアルコール/キレート=1/1	適量	

【0061】

【表2】

第2表 ハイソリッドエポキシ塗料試験結果

	初期		貯蔵後	
	T I 値	垂れ防止性 (μm)	50°C × 7日	
			T I 値	垂れ防止性 (μm)
製造実施例 1	3.40	700	3.20	600
製造実施例 2	3.66	770	2.92	550
製造実施例 3	2.62	400	2.87	500
製造実施例 4	3.16	600	3.09	600
製造実施例 5	3.09	585	3.02	550
製造実施例 6	4.18	870	2.78	535
製造実施例 7	3.58	730	3.07	600
製造実施例 8	3.45	700	2.83	585
製造実施例 9	3.22	600	2.71	535
製造実施例 10	3.95	830	3.25	600
製造実施例 11	3.98	870	3.38	700
製造実施例 12	3.43	700	3.10	600
製造実施例 13	2.97	535	2.55	435
製造実施例 14	3.57	700	2.82	535
製造実施例 15	3.29	700	2.70	500
製造実施例 16	5.05	600	3.20	500
製造実施例 17	3.06	585	2.50	450
製造実施例 18	3.14	585	2.98	550
製造実施例 19	3.11	600	2.66	465
製造比較例 1	5.02	1000	2.61	450
製造比較例 2	5.12	1000	2.02	285
製造比較例 3	5.12	1000	2.33	350
製造比較例 4	4.17	970	2.38	350
製造比較例 5	2.21	350	1.99	300
製造比較例 6	4.44	970	2.22	350
製造比較例 7	2.62	450	1.90	265
製造比較例 8	2.38	365	硬化	硬化
製造比較例 9	3.52	600	2.45	335

【0062】塗料試験例2 (アクリルウレタン塗料を用いた垂れ防止性試験)

第3表に示した配合の主剤をロール分散して、これに塗料全量に対し添加剤が1.0%となる量を添加し、ディスパーで均一になるように攪拌混合した。次に硬化剤を加え、希釈溶剤を用いてストマ一粘度計で70KUになるように粘度を調整した後、サグテスターを用いて垂れ防止性の試験を行った。T I 値(チキソトロピックイン

第3表 アクリルウレタン塗料配合

	原料名	数量 (部)	原料会社名
主剤	二酸化チタン CR-93	42.7	石原産業株式会社
	アクリディック A-851	33.8	大日本インキ化学工業株式会社
	キレツ/酢酸n-ブチル=8/2	8.8	
硬化剤	パーノック DN-980	14.7	大日本インキ化学工業株式会社
添加剤		1	
希釈溶剤	キレツ/酢酸n-ブチル=8/2	適量	

デックス)はB型粘度計の6回転の粘度と60回転の粘度の比から求めた。塗料の貯蔵安定性は、垂れ防止剤を添加した主剤を50°Cの恒温槽の中に1週間保存し、その後初期試験と同様な手順で垂れ防止性の試験を行って確認した。塗料試験の結果を第4表に示した。

【0063】

【表3】

【0064】

【表4】

第4表 アクリルウレタン塗料試験結果

	初期		貯蔵後	
	T I 値	垂れ防止性(μm)	50°C×7日	
			T I 値	垂れ防止性(μm)
製造実施例 1	4.42	630	5.05	800
製造実施例 4	4.41	600	5.02	700
製造実施例 7	4.31	300	4.97	800
製造実施例 11	3.97	565	4.71	600
製造実施例 12	4.01	570	4.82	630
製造比較例 1	2.44	250	4.16	450
製造比較例 3	0.85	200	1.57	200

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J031 CA06 CA32 CD14
 4J038 DB001 DD212 DG001 DG212
 DH022 KA07 MA09 NA26